

PRODUCTION OF AMPHOTERIC RESIN HAVING DISPERSING FUNCTION

Patent number: JP2000026560
 Publication date: 2000-01-25
 Inventor: TAMAZAWA MITSUO; KURODA MASUISA
 Applicant: TAISEI KAKO KK
 Classification:
 - international: C08F290/12; C09C3/10; C09D4/00; C09D7/12; C09D155/00
 - european:
 Application number: JP19980200544 19980715
 Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : [\[EP0972783 \(A1\)\]](#)[\[US6174963 \(B1\)\]](#)[\[EP0972783 \(B1\)\]](#)

Abstract of JP2000026560

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition imparting good dispersibility to a compound having a function such as a pigment.

SOLUTION: This amphoteric resin composition comprises, (A1) a prepolymer composed of a polymerization initiator having carboxy group at the end, an amino group-containing α , β -ethylenically polymerizable compound, and another α , β -ethylenically polymerizable compound, (A2) a copolymerizable basic prepolymer obtained by reacting the prepolymer A1 with 0.1-1.0 equivalent compound of the formula (R1 is H or methyl; R is a 1-10C linear or branched alkyl), having an epoxy group, per equivalent of the amino group of the prepolymer A1, and (B2) an α , β -ethylenically polymerizable acidic prepolymer obtained by the similar reaction, and (C) another α , β -ethylenically polymerizable compound. The composition can provide a good dispersibility and weather resistance to a compound having functions such as various kind of pigments.

Claims of correspondent: EP0972783

1. A process for producing an amphoteric resin having a dispersing function, which process comprises graft copolymerizing, on the main chain of an α , β -ethylenically unsaturated component C, a prepolymer A2 and a prepolymer B2, wherein

a) the prepolymer A2 is copolymerizable and is obtainable by reacting together (i) a prepolymer A1 which has a weight-average molecular weight of 1000-30000 and is obtainable by polymerizing a first α , β -ethylenically polymerizable compound which contains an amino group, a second α , β -ethylenically polymerizable compound and a polymerization initiator containing a terminal carboxyl group, and (ii) a compound which has an epoxy group of formula (I):

EMI28.1

wherein R<1> is H or methyl and R is straight or branched C1-C10 alkyl, in an amount of 0.1-1.0 equivalents to the amino group equivalent of the prepolymer A1; and

b) the prepolymer B2 is copolymerizable and is obtainable by reacting together (i) a prepolymer B1 which has a weight average molecular weight of 1000-30000 and is obtainable by polymerizing a first α , β -ethylenically polymerizable compound which contains a

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	備考(参考)
C 0 8 F 290/12		C 0 8 F 290/12	4 J 0 2 7
C 0 9 C 3/10		C 0 9 C 3/10	4 J 0 3 7
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	4 J 0 3 8
7/12		7/12	A
155/00		155/00	
		審査請求 有	請求項の数 4 O L (全 14 頁)

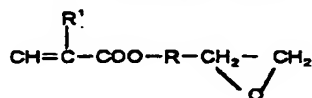
(21)出願番号	特願平10-200544	(71)出願人	592161213 大成化工株式会社 東京都葛飾区西新小岩3丁目5番1号
(22)出願日	平成10年7月15日(1998.7.15)	(72)発明者	玉沢 光夫 千葉県松戸市小山523-8番地 サングリ ー松戸B棟307
		(72)発明者	黒田 益功 東京都足立区梅島3丁目14番2号
		(74)代理人	100066692 弁理士 浅村 皓 (外3名)
		Fターム(参考)	4J027 AA01 AA02 BA04 BA06 BA07 BA08 BA13 BA14 4J037 CC16 EE03 4J038 KA08 KA15

(54) 【発明の名称】 分散機能を有する両性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料等の機能性を有する化合物に対して良好な分散性を有する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 末端にカルボキシル基を含有する重合開始剤及びアミノ基含有 α, β エチレン性重合性化合物と



(ここにR¹ はHまたはメチル基、Rは炭素数1~10の直鎖あるいは分岐のアルキル基を示す)のエポキシ基を有する化合物とを反応させて得られる共重合可能な塩基性プレポリマーA₂ ; 及び同様に反応せしめた α 、 β

その他の α 、 β エチレン性重合性化合物で構成されるブレポリマー A_1 と、該ポリマー A_1 のアミノ基当量に対し0.1～1.0の当量範囲の一般式

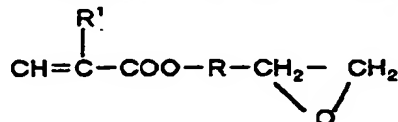
【化.1】

(1.)

エチレン性重合性酸性プレポリマー B₂ と；その他の α 、 β エチレン性重合性化合物 C で構成される両性樹脂組成物である。各種顔料等の機能性を有する化合物に対して良好な分散性及び耐候性を与えることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端にカルボキシル基を含有する重合開始剤及びアミノ基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の α 、 β エチレン性重合性化合物で構成される重



(ここにR¹ はHまたはメチル基、Rは炭素数1〜10の直鎖あるいは分岐のアルキル基を示す)のエポキシ基を有する化合物とを反応させて得られる共重合可能な二重結合とアミノ基及び酸基を合わせ持つ共重合可能なプレポリマーA₂；重合開始剤とカルボキシル基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の α 、 β エチレン性重合性化合物で構成される重量平均分子量1000〜30000のプレポリマーB₁と、該プレポリマーB₁のカルボキシル基当量に対し0.1〜1.0当量の範囲の一般式(I)で表されるエポキシ基を有する化合物とを反応させて得られる共重合可能なプレポリマーB₂；及びA₂、B₂と α 、 β エチレン性共重合しうる成分Cを、A₂が0.1ないし85重量%、B₂が0.1ないし85重量%、Cが0.1ないし96重量%の各々範囲内でA₂、B₂、Cの全量が100重量%となるように組合せてなる成分構成を必須成分として構成されることを特徴とする分散機能を有する両性樹脂組成物。

【請求項2】 C成分が少なくともアミノ基を含有するモノマーを1種類以上含有する請求項1の分散機能を有する両性樹脂組成物。

【請求項3】 C成分が少なくともカルボニル基を含有するモノマーを1種類以上含有する請求項1の特徴とする分散機能を有する両性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1においてA₂、B₂を少なくともそれぞれ2%以上含有することを特徴とする機能性化合物の分散の用に使用される分散機能を有する両性樹脂組成物およびその塗料組成物。

【請求項５】 請求項１の分散機能を有する両性樹脂組成物で被覆あるいは成型された物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は機能性化合物を分散するのに用いられる、分散剤としての機能を有する両性樹脂組成物であり、さらに詳しくは顔料等の機能性を有する化合物の分散性に優れ、さらに該機能性化合物に対し優れたぬれ性を有し、分散後の組成物（分散系）が結果的に良好な耐候性を発現せしめうるようにした、機能性化合物の分散剤もしくはそのバインダーとしての機能を有する両性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】機能性化合物の身近なものは塗料または

量平均分子量約1000~30000のプレポリマーA₁と、該プレポリマーA₁のアミノ基当量に対し0.1~1.0の当量範囲の一般式

【化1】



インキなどに用いられる顔料であるが、これらは単独で使用されるより複数で使用されることが一般的である。これらの機能性化合物を併用して使用する際には、それぞれの化合物の表面の化学的特性が異なるために、いかなる表面特性の異なる機能性化合物の組み合わせの場合でも該化合物の分散性がそれほど違わない優れた分散剤機能を有する樹脂の出現が望まれているのは周知の通りである。特に、塗料やインキでは耐候性および耐久性が要求される時代であるので、これらの性能を司る機能性化合物とバインダーとのぬれの特性すなわち該化合物のバインダーへの分散性が良好であることが強く要求されているのは言うまでもない。

【0003】従来の技術水準では、各種顔料に対して良好な分散性を与えるものとして、アクリル系樹脂にメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のアミノ基含有重合性化合物からなる塩基性プレポリマーを組み入れたグラフト共重合体を顔料分散用樹脂として使用することが提案されている。(例えば特公平5-49715、特願昭58-91930、特開昭59-217769)

【0004】しかしながら、従来提案されてきた塩基性プレポリマーをグラフトさせたアクリル共重合体については、酸性顔料の分散性は良好であるが、塩基性顔料の分散性が悪く、結果的には色わかれや凝集の現象がみられることが多く片手落ちであることは否定できない。また塩基性プレポリマーはメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のアミンを使用するため使用量が多いと塗膜の黄変をもたらす耐候性を損ねやすいのも事実で、望ましい分散機能を有する樹脂系を得るのは難しいのが実情である。

【0005】一方耐候性が良好な樹脂組成物としてはメタクリル酸シクロヘキシルを使用することが提案されている（例えば特開平6-207142）が、メタクリル酸シクロヘキシルを使用した樹脂組成物は耐候性良好であるが顔料分散性において色わかれや凝集の現象を改善できない。しからば、該機能性化合物の分散性と耐候性を同時に解決するために上記の両タイプの樹脂組成物を併用すればよいと考えられるが、その併用系でも十分な効果は得られないのが実情である。

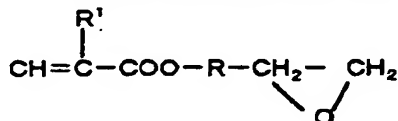
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記機能性化合物の分散性と耐久、耐候性に同時に効果をも

・ たらすような樹脂で、そのうち特に該機能性化合物の酸性あるいは塩基性のどのようなタイプのものにないても、単独使用系でも、複合使用系でも無差別に分散させることができ、耐候性を有する分散系を得ることができる。樹脂を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは分散性と耐候性改善の双方の特性をそなえた樹脂組成物を開発すべく研究を続けた結果、塩基性プレポリマーと酸性プレポリマーとをグラフトさせた新規な両性樹脂組成物を得る



【0010】（ここにR¹ はHまたはメチル基、Rは炭素数1〜10の直鎖あるいは分岐のアルキル基を示す）のエポキシ基を有する化合物とを反応させて得られる共重合可能な二重結合とアミノ基及び酸基を合わせ持つ共重合可能なプレポリマーA₂；重合開始剤とカルボキシル基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の α 、 β エチレン性重合性化合物で構成される重量平均分子量1000〜30000のプレポリマーB₁と、該プレポリマーB₁のカルボキシル基当量に対し0.1〜1.0当量の範囲の一般式（I）で表されるエポキシ基を有する化合物とを反応させて得られる共重合可能なプレポリマーB₂；及びA₂、B₂と α 、 β エチレン性共重合しうる成分Cを、A₂が0.1ないし85重量%、B₂が0.1ないし85重量%、Cが0.1ないし96重量%の各々範囲内でA₂、B₂、Cの全量が100重量%となるように組合せてなる成分構成を必須成分として構成されることを特徴とする分散機能を有する両性樹脂組成物である。

【0011】

【発明の実施の態様】さらに詳しく本発明の実施の形態を説明する。本発明のプレポリマー-A₁は末端にカルボキシル基を有する重合開始剤を用いアミノ基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の重合性化合物を従来公知の重合法によって窒素気流下で80～180℃の温度で溶液重合させて得られる重量平均分子量1000～30000のプレポリマーである。

【0012】本発明のカルボキシ基を有する重合開始剤としては例えば、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸等が対象となる。本発明のアミノ基含有 α , β エチレン性重合性化合物としては例えばジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノメチルアクリレート、ジブチルアミノメチルアクリレート、ジヘキシルアミノメチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジ(tert-ブチル)アミノエチルアクリレート、ジイソヘキシルアミノ

ことに成功し本発明を完成させた。

【０００８】本発明は末端にカルボキシル基を含有する重合開始剤及びアミノ基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の α 、 β エチレン性重合性化合物で構成される重量平均分子量１０００～３００００のプレポリマー A_1 と、該プレポリマー A_1 のアミノ基当量に対し０．１～１．０の当量範囲の一般式

【0009】

【化2】

(I.)

エチルアクリレート、ジヘキシルアミノプロピルアクリレート、ジ(4-ブチル)アミノヘキシルアクリレート等のアクリレート類と対応するメタクリレート類等が対象となりこれらの単独もしくは複合系で使用しうる。アミノ基含有重合性化合物はプレポリマー A₁ の構成要素の少なくとも 30 重量%以上にする必要がある。構成要素の 30% に満たないときは酸性顔料に対する分散性がまったくないか十分でないことがある。

【0013】本発明のその他の α ， β エチレン性重合性化合物としては例えば

(1) アクリル酸あるいはメタクリル酸のアルキルまたはシクロアルキルエステル、例えばメチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルメタアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、等の単量体

(2) スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、等のビニル単量体

(3) アクリル酸あるいはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えば 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等の単量体が対象となり単独もしくは複合系で使用する。

【0014】本発明において例えば溶液重合の際に使用できる溶剤としてはトルエン、キシレン等の芳香族類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ノルマルブタノール、イソブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類等が対象となり単

【0025】本発明の両性樹脂組成物は上記の共重合可能なプレポリマーA₂とB₂及びこれらと α 、 β エチレン性共重合しうる成分Cを必須成分として構成される。

本発明の成分CとしてはプレポリマーA₁及びB₁のその他の α 、 β エチレン性重合性化合物の他に、(4)アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、(5)アクリルアミドあるいはメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミドN-メチルアクリルアミド、等が単独もしくは複合系で使用しうる。両性樹脂組成物は従来公知の重合方法により通常の重合開始剤を用いて窒素気流下80～180℃の温度で溶液重合させC成分重合体の主鎖にプレポリマーA₂及びB₂をグラフト共重合させて得られる。

【0026】本発明の両性樹脂組成物の構成要素であるプレポリマーA₂、その両性樹脂組成物の構成要素の0.5～20重量%の範囲で任意に選択できる。プレポリマーA₂はその構成要素の0.5重量%以下では酸性顔料に対する分散性がまったくでないか十分でないことがあり20重量%以上では耐候性の著しい低下と顔料によっては塗料の安定性が悪くなることがあり1.0～10重量%が好ましい。

【0027】本発明の両性樹脂組成物の構成要素であるプレポリマーB₂は、その両性樹脂組成物の構成要素の0.5～30重量%の範囲で任意に選択できる。プレポリマーB₂はその構成要素の重量0.5%以下では塩基性顔料に対する分散性が全くでないか十分でないことが

あり30重量%以上では顔料によっては塗料の安定性が悪くなることがあり1.0～15重量%が好ましい。

【0028】本発明による両性樹脂組成物は塩基性プレポリマーをグラフト鎖にもつため酸性顔料に対する分散性が良好で、また同時に酸性プレポリマーをグラフト鎖にもつため塩基性顔料に対する分散性をも同時に良好にせしめ、成分A₂、B₂を併用することで少量の塩基性プレポリマーの導入で極性の異なる各種顔料に対しての分散性が良好になり、結果的にアミン基より引き起こされる耐候性の低下を抑え、耐候性を著しく改善することができる極めて有用であることを見いだした。本発明の両性樹脂組成物は機能性化合物、なかでも顔料分散性に優れているため顔料分散用樹脂として好適であり、成分Cの組み合わせにより耐候性に優れるため各種塗料の上塗り用としても使用できる。

【0029】

【実施例】以下、実施例等により本発明を説明する。

実施例1

(塩基性プレポリマーの製法) 攪拌機、滴下ロート、冷却管、温度計を備えたフラスコに酢酸ブチル47部を仕込み、窒素雰囲気中で120℃まで昇温し下記の組成物AとBを混合し滴下ロートに仕込み、3時間かけて等速で滴下した。

組成物A

4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸	4.3部
トリエチルアミン	1.4部
セロソルブアセテート	22.0部

組成物B

メタクリル酸-ジメチルアミノエチル	17.3部
酢酸ブチル	5.0部

滴下終了後、30分後に(ハイドロキノン)を0.01部加え、次いでメタクリル酸グリシジルを3.6部を加え、さらに2時間反応させた。

【0030】実施例2

2-メタクリロイルオキシエチルフル酸	20.0部
アゾビスイソブチロニトリル	4.0部
酢酸ブチル	10.0部

滴下終了後、30分後に(ハイドロキノン)を0.01部加え、次いでメタクリル酸グリシジルを2.0部とトリエチルアミン0.6部を加え、さらに2時間反応させた。

【0031】実施例3

攪拌機、滴下ロート、冷却管、温度計を備えたフラスコに酢酸ブチル10部、セロソルブアセテート10部を仕込み、窒素雰囲気中で120℃まで昇温し下記のモノマーを滴下ロートに仕込み、2時間かけて等速で滴下した。

メタクリル酸シクロヘキシル	23部
メタクリル酸メチル	5部

(酸性プレポリマーの製法) 攪拌機、滴下ロート、冷却管、温度計を備えたフラスコに酢酸ブチル35部を仕込み、窒素雰囲気中で120℃まで昇温し下記の組成物を滴下ロートに仕込み、3時間かけて等速で滴下した。

アクリル酸ブチル	15部
メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	7部
塩基性プレポリマー	3部
酸性プレポリマー	3部
アクリル酸	0.3部
アゾビスイソブチロニトリル	1部

滴下終了後、1時間後にアゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン10部の混合溶液を2時間かけて等速で滴下した。滴下終了後1時間120℃に保ち、冷却後トルエン9部にて希釈し取り出した。

【0032】実施例4～8

実施例3で示すのと同様の手段により下記の表1に示す

・配合で共重合体を得た。

【0033】

【表1】

実施例	4	5	6	7	8
塩基性プレポリマー	3	1.2	0.5	6.0	4.8
酸性プレポリマー	3	4.8	0.5	0	1.2
メタクリル酸シクロヘキシル	23	23	20	0	23
メタクリル酸メチル	5	5	10	26	5
アクリル酸ブチル	15	15	10	14	15
メタクリル酸2ヒドロキシエチル	7	7	10	10	7
アクリル酸	0	0.3	0.3	0.3	0.3
メタクリル酸ジメチルアミノエチル	0.9	0	0	0	0
アゾビスイソブチロニトリル	1	1	1.5	1	1

【0034】比較例1～5

実施例3で示すのと同様の手段により、下記の表2に示す配合で共重合体を得た。

【0035】

【表2】

比較例	1	2	3	4	5
塩基性プレポリマー	0	6	0	0	3
酸性プレポリマー	0	0	6	0	0
メタクリル酸シクロヘキシル	23	23	23	0	23
メタクリル酸メチル	5	5	5	26	5
アクリル酸ブチル	15	15	15	14	12
メタクリル酸2ヒドロキシエチル	7	7	7	10	10
アクリル酸	1.0	0	0.3	1.0	1.0
メタクリル酸ジメチルアミノエチル	1.5	0	0	0	0
アゾビスイソブチロニトリル	1	1	1	0.5	1

【0036】

【表3】

ワニスの性状値

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
不揮発分(%)	50	50	51	50	50	51	50	51	50	50	50
粘度(BM型)ps	25.9	25.1	21.0	28.7	38.2	19.0	15.0	20.1	18.0	49.0	18.3
酸価	3.3	1.6	3.6	3.0	3.1	3.3	7.9	-	3.0	7.2	7.0
水酸基価(solid)	60	60	60	85	85	60	60	60	60	85	85
重量平均分子量	30000	32000	30000	25000	31000	24000	33000	32000	32000	50000	32000

【0037】実施例9

実施例3で得たワニスをを用いて以下の塗料配合でペイントシェーカーを使用し顔料分散を行い、黒及び白塗料を得た。

【0038】

(塗料配合)		
ミルベース配合		
カーボン	7.0 部	
ワニス	32.0 部	
トルエン	31.0 部	
		70.0 部
【0039】		
酸化チタン	40.0 部	
ワニス	20.0 部	
トルエン	15.0 部	
		75.0 部
【0040】		
レットダウン配合		
黒ミルベース	22.0 部	
ワニス	66.0 部	
トルエン	12.0 部	
		100.0 部
【0041】		

白ミルベース	40.0 部
ワニス	54.0 部
トルエン	6.0 部

100.0 部

【0042】上記の白原色90部と黒原色10部をトルエン10部で希釈しガラス板にアプリーケーターで100ミクロンの塗膜をひき、指触乾燥の直前に塗膜をラビングシラビングしない部分との色差を測定した。また上記の白原色をウレタン板に塗装しカーボンサンシャインウェザーメーターで500時間の耐候性テスト後に初期の塗膜との色差を測定した。色差 ΔE はJIS Z 8730-1995に従ってLab法で測定した。測定には日本電色製ND-504AAを用いた。評価結果を表4に示す。

【0043】

表4. 塗料試験結果

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
黒顔料分散性	◎	◎	○	◎	◎	◎	xx	◎	○	x	○
白顔料分散性	◎	◎	◎	◎	△	○	x	△	◎	△	△
耐候性	○	○	◎	◎	x	x	◎	xx	○	△	△
色わかれ性	◎	◎	○	◎	△	○	xx	○	○	x	○

色わかれ性評価方法

ΔE 0.3以下	◎	1.0~3.0 x
0.3~0.5	○	3.0以上 xx
0.5~1.0	△	

耐候性評価方法

ΔE 0.5以下	◎	2.0~3.0 x
0.5~1.0	○	3.0以上 xx
1.0~2.0	△	

【0044】実施例6のワニスを使用した物は黒顔料、白顔料とも良好な分散性を示し色わかれ性についても良好で耐候性も良好であった。

【0045】

【発明の効果】本発明の分散機能を有する両性樹脂組成

物を用いれば各種顔料等の機能性を有する化合物の分散性を改善しさらに該機能性化合物へのぬれ性の改善効果により、分散後の組成物（分散系）が結果的に良好な耐候性を発現せしめるようにした、機能性化合物の分散剤もしくはそのバインダーとしての機能を有するものであ

•

【手續補正書】

【提出日】平成11年5月24日（1999. 5. 2

4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

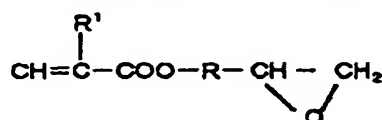
【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分散機能を有する両性樹脂の製造方法



(ここにR¹はHまたはメチル基、Rは炭素数1～10の直鎖あるいは分岐のアルキル基を示す)のエポキシ基を有する化合物とを反応させて得られる共重合可能な二重結合とアミノ基及び酸基を合わせ持つ共重合可能なプレポリマーA₂；重合開始剤とカルボキシル基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の α 、 β エチレン性重合性化合物で構成される重量平均分子量1000～30000のプレポリマーB₁と、該プレポリマーB₁のカルボキシル基当量に対し0.1～1.0当量の範囲の一般式(I)で表されるエポキシ基を有する化合物とを反応させて得られる共重合可能なプレポリマーB₂；及びA₂、B₂と α 、 β エチレン性共重合しうる成分Cを、A₂が0.1ないし85重量%、B₂が0.1ないし85重量%、Cが0.1ないし96重量%の各々範囲内でA₂、B₂、Cの全量が100重量%となるように組合せてなる成分構成を必須成分として重合させ、C成分の重合体の主鎖にプレポリマーA₂及びB₂を共重合させて両性樹脂を製造することを特徴とする分散機能を有する両性樹脂の製造方法。

【請求項2】 C成分が少なくともアミノ基を含有するモノマーを1種類以上含有する請求項1の製造方法。

【請求項3】 C成分が少なくともカルボニル基を含有するモノマーを1種類以上含有する請求項1の製造方法。

【請求項4】 A_2 、 B_2 を少なくともそれぞれ2%以上用いる請求項1の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は機能性化合物を分散するのに用いられる、分散剤としての機能を有する両性樹脂の製造方法であり、さらに詳しくは顔料等の機能性を有する化合物の分散性に優れ、さらに該機能性化合物に対し優れたぬれ性を有し、分散後の樹脂（分散系）が

【特許請求の範囲】

【請求項１】 末端にカルボキシル基を含有する重合開始剤及びアミノ基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の α 、 β エチレン性重合性化合物で構成される重量平均分子量約１０００～３００００のプレポリマーＡ_１と、該プレポリマーＡ_１のアミノ基当量に対し０．１～１．０の当量範囲の一般式

【化１】

【化1】

(I)

結果的に良好な耐候性を発現せしめうるようにした、機能性化合物の分散剤もしくはそのバインダーとしての機能を有する両性樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

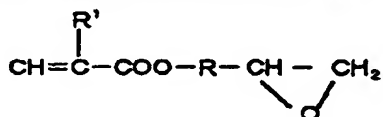
【従来の技術】機能性化合物の身近なものは塗料またはインキなどに用いられる顔料であるが、これらは単独で使用されるより複数で使用されることが一般的である。これらの機能性化合物を併用して使用する際には、それぞれの化合物の表面の化学的特性が異なるために、いかなる表面特性の異なる機能性化合物の組み合わせの場合でも該化合物の分散性がそれほど違わない優れた分散剤機能を有する樹脂の出現が望まれているのは周知の通りである。特に、塗料やインキでは耐候性および耐久性が要求される時代であるので、これらの性能を司る機能性化合物とバインダーとのぬれの特性すなわち該化合物のバインダーへの分散性が良好であることが強く要求されているのは言うまでもない。

【0003】従来の技術水準では、各種顔料に対して良好な分散性を与えるものとして、アクリル系樹脂にメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のアミノ基含有重合性化合物からなる塩基性プレポリマーを組み入れた共重合体を顔料分散用樹脂として使用することが提案されている。（例えば特公平5-49715、特願昭58-91930、特開昭59-217769）

【0004】しかしながら、従来提案されてきた塩基性プレポリマーを共重合させたアクリル共重合体については、酸性顔料の分散性は良好であるが、塩基性顔料の分散性が悪く、結果的には色わかれや凝集の現象がみられることが多く片手落ちであることは否定できない。また塩基性プレポリマーはメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のアミンを使用するため使用量が多いと塗膜の黄変をもたらす耐候性を損ねやすいのも事実で、望ましい分散機能を有する樹脂系を得るのは難しいのが実情であ

【0005】一方耐候性が良好な樹脂組成物としてはメタクリル酸シクロヘキシルを使用することが提案されている（例えば特開平6-207142）が、メタクリル酸シクロヘキシルを使用した樹脂組成物は耐候性良好であるが顔料分散性において色わかれや凝集の現象を改善できない。しからば、該機能性化合物の分散性と耐候性を同時に解決するために上記の両タイプの樹脂組成物を併用すればよいと考えられるが、その併用系でも十分な効果は得られないのが実情である。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記機能性化合物の分散性と耐久、耐候性に同時に効果をもたらすような樹脂で、そのうち特に該機能性化合物の酸性あるいは塩基性のどのようなタイプのものにたいしても、単独使用系でも、複合使用系でも無差別に分散させることができ、耐候性を有する分散系を得ることができ



【0010】（ここにR¹はHまたはメチル基、Rは炭素数1～10の直鎖あるいは分岐のアルキル基を示す）のエポキシ基を有する化合物とを反応させて得られる共重合可能な二重結合とアミノ基及び酸基を合わせ持つ共重合可能なプレポリマーA₂；重合開始剤とカルボキシル基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の α 、 β エチレン性重合性化合物で構成される重量平均分子量1000～30000のプレポリマーB₁と、該プレポリマーB₁のカルボキシル基当量に対し0.1～1.0当量の範囲の一般式（I）で表されるエポキシ基を有する化合物とを反応させて得られる共重合可能なプレポリマーB₂；及びA₂、B₂と α 、 β エチレン性共重合しうる成分Cを、A₂が0.1ないし85重量%、B₂が0.1ないし85重量%、Cが0.1ないし96重量%の各々範囲内でA₂、B₂、Cの全量が100重量%となるように組合せてなる成分構成を必須成分として重合させ、C成分の重合体の主鎖にプレポリマーA₂及びB₂を共重合させて両性樹脂を製造することを特徴とする分散機能を有する両性樹脂の製造方法である。

【発明の実施の態様】さらに詳しく本発明の実施の形態を説明する。本発明においてプレポリマーA₁は末端にカルボキシル基を有する重合開始剤を用いアミノ基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の重合性化合物を従来公知の重合法によって窒素気流下で80～180℃の温度で溶液重合させて得られる重量平均分子量1000～30000のプレポリマーである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは分散性と耐候性改善の双方の特性をそなえた樹脂を開発すべく研究を続けた結果、重合体の主鎖に塩基性プレポリマーと酸性プレポリマーとを共重合させることにより新規な両性樹脂を得ることに成功し本発明を完成させた。

【０００８】本発明は末端にカルボキシル基を含有する重合開始剤及びアミノ基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物とその他の α 、 β エチレン性重合性化合物で構成される重量平均分子量１０００～３００００のプレポリマーＡ_１と、該プレポリマーＡ_１のアミノ基当量に対し０．１～１．０の当量範囲の一般式

【化2】

ノ吉草酸等が対象となる。本発明においてアミノ基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物としては例えばジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノメチルアクリレート、ジブチルアミノメチルアクリレート、ジヘキシルアミノメチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジ（ α -ブチル）アミノエチルアクリレート、ジイソヘキシルアミノエチルアクリレート、ジヘキシルアミノプロピルアクリレート、ジ（ α -ブチル）アミノヘキシルアクリレート等のアクリレート類と対応するメタクリレート類等が対象となりこれらの単独もしくは複合系で使用しうる。アミノ基含有重合性化合物はプレポリマーA₁の構成要素の少なくとも30重量%以上にする必要がある。構成要素の30%に満たないときは酸性顔料に対する分散性がまったくないか十分でないことがある。

【0013】本発明において、その他の α 、 β エチレン性重合性化合物としては例えば

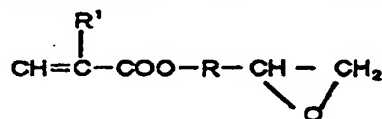
(1) アクリル酸あるいはメタクリル酸のアルキルまたはシクロアルキルエステル、例えばメチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルメタアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、等の単量体

(2) スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル

ル、等のビニル単量体

(3) アクリル酸あるいはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えば 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等の単量体が対象となり単独もしくは複合系で使用する。

【0014】本発明において例えば溶液重合の際に使用できる溶剤としてはトルエン、キシレン等の芳香族類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ノルマルブタノール、イソブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類等が対象となり単独もしくは複合系で使用するがアミノ基含有重合性化



【0017】（ここにR¹はHまたはメチル基、Rは炭素数1〜10の直鎖あるいは分岐のアルキル基を示す）で表されるエポキシ基を有する化合物とを重合禁止剤及び、3級アミノ化合物の存在下、窒素93%酸素7%の混合ガス気流下で80〜200℃の温度で付加反応させて得られる共重合可能な二重結合とアミノ基及び酸基を合わせ持つ α 、 β エチレン性共重合可能な反応性プレポリマーである。

【0018】本発明において、エポキシ基を有する α 、 β エチレン性重合性化合物としては一般式（I）で表されるアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等が対象となり単独もしくは複合で使用しうる。またプレポリマー-A₁のアミノ基当量に対して0.1～1.0当量の任意の範囲で付加反応を行なえ重合可能な二重結合の導入を行なえるが、アミノ基当量に対して0.5をこえたと反応性プレポリマー-A₂と反応性プレポリマー-B₂及びその他の α 、 β エチレン性重合性化合物との共重合反応の際にゲル化を起こすことがありアミノ基当量に対して0.1～0.5当量が好ましい。

【００１９】本発明に使用されるプレポリマーＢ_１は、重合開始剤（末端にカルボキシル基を有する重合開始剤及び／又は通常のコモノマー）を用いてカルボキシル基含有α、βエチレン性重合性化合物とその他の重合性化合物を従来公知の重合法によって窒素気流下８０～１８０℃の温度で溶液重合させて得られる重量平均分子量１０００～３０００のプレポリマーである。

【0020】プレポリマーB₁の製造に用いるカルボキシル基を有する重合開始剤としてはプレポリマーA₁と同様のものが使用でき、通常のコモonomer重合開始剤としては例えばアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化化合物系等の重合開始剤があげられ、これらの単独もしくは複合系で使用しうる。

合物の溶解性の良いアルコール類及びケトン類が好ましい。

【0015】プレポリマー-A₁の分子量は重量平均分子量1000~30000のあいだで任意に選択でき、1500~10000が好ましい。1000未満では酸性顔料に対する分散性が十分でなく30000をこえると顔料によっては塗料の安定性が悪くなることがある。本発明において、反応性プレポリマー-A₂は、プレポリマー-A₁と、該プレポリマー-A₁のアミノ基当量に対して0.1~1.0当量の一般式

【0016】

【化3】



【0021】本発明において、カルボキシル基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物としては例えばアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸等のアクリレート類と対応するメタクリレート類等があげられ、これらの単独もしくは複合系で使用しうる。カルボキシル基含有 α 、 β エチレン性重合性化合物はプレポリマーB₁の構成要素の少なくとも30重量%以上にする必要がある。本発明における、その他の重合性化合物としてはプレポリマーAと同様のものが単独もしくは複合系で使用しうる。

【００２２】プレポリマーＢ_１は上記の構成要素を従来公知の重合方法によって重合させて得られる重量平均分子量が１０００～３００００のプレポリマーである。溶液重合の際に使用できる溶剤としてはプレポリマーＡ_１と同様の溶剤が単独もしくは複合系で使用するがカルボキシル基含有重合性化合物の溶解性の良いアルコール類及びケトン類が好ましい。プレポリマーＢ_１の分子量は重量平均分子量１０００～３００００のあいだで任意に選択でき、１５００～１００００が好ましい。１０００以下では塩基性顔料に対する分散性が十分でなく３０００以上では顔料によっては塗料の安定性が悪くなることがある。

【0023】本発明における反応性プレポリマーB₂は、プレポリマーB₁と、該プレポリマーB₁のカルボキシル基当量に対して0.1～1.0当量の一般式

(I) で表されるエポキシ基を有する化合物とを重合禁止剤及び、３級アミノ化合物の存在下、窒素９３％、酸素７％の混合ガス気流下で８０～２００℃の温度で付加反応させ得られる共重合可能な二重結合と酸基を合わせ

・持つ共重合可能な反応性プレポリマーである。

【0024】エポキシ基を含有する α 、 β エチレン性重合性化合物はカルボキシル基当量に対して0.1～1.0当量の任意の範囲で付加反応をおこなえ重合可能な二重結合の導入をおこなえるがカルボキシル基当量に対して0.5当量以上では反応性プレポリマーA₂と反応性プレポリマーB₂及びその他の α 、 β エチレン性重合性化合物との共重合反応の際にゲル化を起こすことがありカルボキシル基当量に対して0.1～0.5当量が好ましい。

【0025】本発明により得られる両性樹脂は上記の共重合可能なプレポリマーA₂とB₂及びこれらと α 、 β エチレン性共重合しうる成分Cを必須成分として構成される。本発明において成分CとしてはプレポリマーA₁及びB₁のその他の α 、 β エチレン性重合性化合物の他に、(4)アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、(5)アクリルアミドあるいはメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミドN-メチルアクリルアミド、等が単独もしくは複合系で使用しうる。両性樹脂は従来公知の重合方法により通常の重合開始剤を用いて窒素気流下80～180℃の温度で溶液重合させC成分重合体の主鎖にプレポリマーA₂及びB₂を共重合させて得られる。

【0026】本発明において、両性樹脂の構成要素であるプレポリマーA₂の量は、その両性樹脂の構成要素の0.5～20重量%の範囲で任意に選択できる。プレポリマーA₂はその構成要素の0.5重量%以下では酸性顔料に対する分散性がまったくでないか十分でないことがあり20重量%以上では耐候性の著しい低下と顔料に

よっては塗料の安定性が悪くなることがあり1.0～10重量%が好ましい。

【0027】本発明において、両性樹脂の構成要素であるプレポリマーB₂の量は、その両性樹脂の構成要素の0.5～30重量%の範囲で任意に選択できる。プレポリマーB₂はその構成要素の重量0.5%以下では塩基性顔料に対する分散性が全くでないか十分でないことがあり30重量%以上では顔料によっては塗料の安定性が悪くなることがあり1.0～15重量%が好ましい。

【0028】本発明により得られる両性樹脂は塩基性プレポリマーを鎖にもつため酸性顔料に対する分散性が良好で、また同時に酸性プレポリマーを鎖にもつため塩基性顔料に対する分散性をも同時に良好にせしめ、成分A₂、B₂を併用し少量の塩基性プレポリマーの導入で極性の異なる各種顔料に対しての分散性が良好になり、結果的にアミン基より引き起こされる樹脂の耐候性の低下を抑え、耐候性を著しく改善することができ、極めて有用である。本発明により得られる両性樹脂は機能性化合物、なかでも顔料分散性に優れているため顔料分散用樹脂として好適であり、成分Cの組み合わせにより耐候性に優れるため各種塗料の上塗り用としても使用できる。

【0029】

【実施例】以下、実施例等により本発明を説明する。

実施例1

(塩基性プレポリマーの製法) 攪拌機、滴下ロート、冷却管、温度計を備えたフラスコに酢酸ブチル47部を仕込み、窒素雰囲気中で120℃まで昇温し下記の組成物AとBを混合し滴下ロートに仕込み、3時間かけて等速で滴下した。

組成物A

4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸	4.3部
トリエチルアミン	1.4部
セロソルブアセテート	22.0部

組成物B

メタクリル酸-ジメチルアミノエチル	17.3部
酢酸ブチル	5.0部

滴下終了後、30分後に(ハイドロキノン)を0.01部加え、次いでメタクリル酸グリシジルを3.6部を加え、さらに2時間反応させた。

【0030】実施例2

2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸	20.0部
アゾビスイソブチロニトリル	4.0部
酢酸ブチル	10.0部

滴下終了後、30分後に(ハイドロキノン)を0.01部加え、次いでメタクリル酸グリシジルを2.0部とトリエチルアミン0.6部を加え、さらに2時間反応させた。

【0031】実施例3

攪拌機、滴下ロート、冷却管、温度計を備えたフラスコ

(酸性プレポリマーの製法) 攪拌機、滴下ロート、冷却管、温度計を備えたフラスコに酢酸ブチル35部を仕込み、窒素雰囲気中で120℃まで昇温し下記の組成物を滴下ロートに仕込み、3時間かけて等速で滴下した。

メタクリル酸シクロヘキシル	23部
メタクリル酸メチル	5部

・アクリル酸ブチル 15部
 メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル 7部
 実施例1で得られた塩基性プレポリマー 3部
 実施例2で得られた酸性プレポリマー 3部
 アクリル酸 0.3部
 アゾビスイソブチロニトリル 1部
 滴下終了後、1時間後にアゾビスイソブチロニトリル
 0.2部、トルエン10部の混合溶液を2時間かけて等

速で滴下した。滴下終了後1時間120℃に保ち、冷却
 後トルエン9部にて希釈し取り出した。

【0032】実施例4～8

実施例3で示すのと同様の手段により下記の表1に示す
 配合で共重合体を得た。

【0033】

【表1】

実施例	4	5	6	7	8
実施例1で得られた塩基性プレポリマー	3	1.2	0.5	6.0	4.8
実施例2で得られた酸性プレポリマー	3	4.8	0.5	0	1.2
メタクリル酸シクロヘキシル	23	23	20	0	23
メタクリル酸メチル	5	5	10	26	5
アクリル酸ブチル	15	15	10	14	15
メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	7	7	10	10	7
アクリル酸	0	0.3	0.3	0.3	0.3
メタクリル酸ジメチルアミノエチル	0.3	0	0	0	0
アゾビスイソブチロニトリル	1	1	1.5	1	1

【0034】比較例1～5

実施例3で示すのと同様の手段により、下記の表2に示
 す配合で共重合体を得た。

【0035】

【表2】

比較例	1	2	3	4	5
実施例1で得られた塩基性プレポリマー	0	6	0	0	3
実施例2で得られた酸性プレポリマー	0	0	6	0	0
メタクリル酸シクロヘキシル	23	23	23	0	23
メタクリル酸メチル	5	5	5	26	5
アクリル酸ブチル	15	15	15	14	12
メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	7	7	7	10	10
アクリル酸	1.0	0	0.3	1.0	1.0
メタクリル酸ジメチルアミノエチル	1.5	0	0	0	0
アゾビスイソブチロニトリル	1	1	1	0.5	1

【0036】

【表3】

ワニスの性状値

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
不揮発分(%)	50	50	51	50	50	51	50	51	50	50	50
粘度(BM型)ps	25.9	25.1	21.0	28.7	38.2	19.0	15.0	20.1	18.0	49.0	18.3
酸価	3.3	1.6	3.6	3.0	3.1	3.3	7.9	-	3.0	7.2	7.0
水酸基価(solid)	60	60	60	85	85	60	60	60	60	85	85
重量平均分子量	30000	32000	30000	25000	31000	24000	33000	32000	32000	50000	32000

【0037】実施例9

実施例3、実施例4-8、比較例1-5で得たワニスを用いて以下の塗料配合でペイントシェーカーを使用し顔料分散を行い、黒及び白塗料を得た。

【0038】

(塗料配合)

ミルベース配合

カーボン	7.0 部
ワニス	32.0 部
トルエン	31.0 部

70.0 部

【0039】

酸化チタン	40.0 部
ワニス	20.0 部
トルエン	15.0 部

75.0 部

【0040】

レットダウン配合

黒ミルベース	22.0 部
ワニス	66.0 部
トルエン	12.0 部

100.0 部

【0041】

白ミルベース	40.0 部
ワニス	54.0 部
トルエン	6.0 部

100.0 部

【0042】上記の白原色90部と黒原色10部をトルエン10部で希釈しガラス板にアプリケーションで100ミクロンの塗膜をひき、指触乾燥の直前に塗膜をラビングシラビングしない部分との色差を測定した。また上記の白原色をウレタン板に塗装しカーボンサンシャインウェザーメーターで500時間の耐候性テスト後に初期の塗膜との色差を測定した。色差 ΔE はJIS Z 8730-1995に従ってLab法で測定した。測定には日本電色製ND-504AAを用いた。評価結果を表4に示す。

【0043】

【表4】

表4. 塗料試験結果

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
黒顔料分散性	◎	◎	○	◎	◎	◎	xx	◎	○	x	○
白顔料分散性	◎	◎	◎	◎	△	○	x	△	◎	△	△
耐候性	○	○	◎	◎	x	x	◎	xx	○	△	△
色わかれ性	◎	◎	○	◎	△	○	xx	○	○	x	○

色わかれ性評価方法

ΔE 0.3以下	◎	1.0~3.0	x
0.3~0.5	○	3.0以上	xx
0.5~1.0	△		

耐候性評価方法

ΔE 0.5以下	◎	2.0~3.0	x
0.5~1.0	○	3.0以上	xx
1.0~2.0	△		

【0044】実施例6のワニスを使用した物は黒顔料、

白顔料とも良好な分散性を示し色わかれ性についても良

好で耐候性も良好であった。

【0045】

【発明の効果】本発明により得られる分散機能を有する両性樹脂を用いれば各種顔料等の機能性を有する化合物の分散性が改善され、さらに該機能性化合物へのぬれ性

の改善効果により、分散後の樹脂が結果的に良好な耐候性を発現する。本願発明により得られる両性樹脂は、機能性化合物の分散剤もしくはそのバインダーとしての機能を有するものであり、塗料またはインキなど各種用途に使用できる。